

文章编号:1673-9981(2019)04-0278-04

# 锗(Ge)材料中砷(As)离子注入掺杂和退火激活的实验研究\*

许金铃, 陈城钊, 詹镇业, 陈佳仪, 王久川, 曾锦城, 陈景乐

韩山师范学院 物理与电子工程学院, 广东 潮州 521041



**摘要:**采用离子注入和快速热退火处理获得  $n$  型锗材料, 利用拉曼(Raman)光谱、二次离子质谱(SIMS)、扩展电阻测试(SRP)和四探针等分析方法, 分别研究了样品热退火前后的微结构和电学性能. 实验结果表明, 该掺杂方法能得到稳定的  $n$  型锗材料, 其电学性能随热退火温度的升高和时间的缩短而进一步改善, 其中在  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $3\text{ s}$  退火条件下, 样品的电学激活浓度约为  $3.14 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ , 方块电阻为  $63.5\text{ }\Omega/\text{sq}$ .

**关键词:**  $n$  型锗材料; 砷离子注入; 快速热退火

**中图分类号:** TN312

**文献标识码:** A

锗(Ge)材料由于具有高的电子和空穴迁移率, 而且在通信波段有较高的吸收系数, 近年来基于 Ge 材料的高速微电子及光电器件受到了广泛关注<sup>[1-3]</sup>. 目前, 体锗单晶材料的工业制备工艺臻于成熟, 为锗相关器件的应用奠定了基础. 此外, Ge 材料的工艺与成熟的 Si CMOS 工艺基本兼容, 因此锗器件在硅基光电集成方面的应用是非常有吸引力的. 对于锗光电器件的制备, 材料掺杂仍是一个关键问题, 其中原位掺杂和离子注入是 Ge 材料常用的两种掺杂手段. 原位掺杂虽然引入的位错比离子注入的低, 但是原位掺杂对生长的条件要求比较苛刻, 不易获得高掺杂浓度, 且不易形成平整的表面; 对于离子注入方法, 如何在锗中形成高的  $n$  型杂质激活浓度及  $n$  型浅结, 同时避免掺杂损耗仍是目前研究的重点及难点.

近年来, 实验上也通过采取不同的退火激活条件来改善掺杂原子的扩散问题<sup>[4-6]</sup>. 目前对于  $n$  型掺杂原子的激活, 主要有两种退火方式: 快速热退火及

激光退火. 由于激光退火的退火时间很短, 只有几个纳秒, 因此掺杂杂质的扩散得到了有效的控制, 能形成很浅的结深. 新加坡的 Jidong Huang 等人<sup>[7]</sup> 和韩国的 Sungho Heo 小组<sup>[8]</sup> 都采用激光退火实现了  $n$  型/ $p$ -Ge 浅结, 其中 Sungho Heo 等人通过低能 PH<sub>3</sub> 等离子注入, 结合 KrF 准分子激光退火, 在 Ge 中实现了超浅的  $n$  型/ $p$  结, 结深仅为  $15\text{ nm}$ . 尽管扩散问题通过激光退火方式能够得到改善, 但由于激光能量不均匀, 使不同区域的激活效果存在差异性, 因此激光退火比较适合小范围的掺杂激活. 本文主要研究离子注入砷(As)在体锗(Ge)片中的掺杂扩散及快速热退火激活的情况.

## 1 试验部分

### 1.1 样品制备

注入样品为 Ge (100) 晶片, 电阻率为  $1.1 \sim 1.3\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ . 注入前先用 PECVD 在 Ge 表面生长一薄层

收稿日期: 2019-10-08

\* 基金项目: 2019 年度广东大学生科技创新培育专项基金项目(pdjh2019b0312); 广东省自然科学基金项目(2016A030307038); 广东省教育厅创新强校工程自然科学特色创新项目(2015KTSCX090)

作者简介: 许金铃(1998-), 女, 广东汕头人, 韩山师范学院物理与电子工程学院物理学专业 2016 级学生.

通讯作者: 陈城钊(1975-), 男, 广东潮州人, 副教授, 博士, 研究方向为锗基材料及其光电器件.

SiO<sub>2</sub>, 约 15 nm, 作为注入保护层. 砷离子注入能量为 17 keV, 注入剂量为  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , 注入时离子束偏离样品表面 7°, 以减小沟道效应. 已离子注入的 Ge 片在退火前, 先将注入时表层的 SiO<sub>2</sub> 用稀释 HF 腐蚀掉, 重新用 PECVD 在不同样品表面分别生长 150 nm 的 SiO<sub>2</sub>, 以防止退火过程中 Ge 表面被氧化以及掺杂离子从样品表面扩散出去, 待退火完成后再去. 三组样品分别标记为样品组 A, B 和 C, 每组样品都进行 RTA 退火, 退火温度分别为 650, 675 和 700 °C, 对应退火时间分别为 8, 5 和 3 s.

## 1.2 测试方法

采用 JobinYvon Horiba HR800 型微区 Raman 光谱仪对样品进行结构表征, 激发光源为 488 nm 的 Ar<sup>+</sup> 激光. 测试在室温下进行, 拉曼散射峰位通过洛伦兹拟合获得. 分别对样品 A, B 和 C 进行二次离子质谱 (SIMS) 分析, 得到各自的 As 浓度分布. 通过扩展电阻测试 (SRP) 和四探针测试, 获得样品的载

流子浓度和方块电阻.

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 Raman 分析

图 1 为未注入、As 注入和退火 As 注入 Ge 衬底的拉曼光谱. 图 1 (a) 为各样品的 Raman 测试结果, 从图 1 (a) 可见, 单晶 Ge-Ge 峰位于  $300 \text{ cm}^{-1}$  处. 图 1 (b) 是注入前后 Ge 片的拉曼谱, 从图 1 (b) 可以明显看出, 刚注入的样品出现了非晶 Ge 的信号峰, 约在  $270 \text{ cm}^{-1}$  处, 说明砷注入对 Ge 晶格产生了严重的损伤, 在表层注入区, Ge 材料已变成了非晶体. 图 1 (c) 为三组样品测得的单晶 Ge 峰半高宽, 从图 1 (c) 可见: 经过 RTA 退火后, 单晶 Ge 峰重新出现, 表明晶格损伤已基本完成修复; 在经过 650 °C 退火后, Ge 峰半高宽仅为  $4.84 \text{ cm}^{-1}$ , 说明注入引起的损伤已基本消除, 晶体质量已恢复到注入前的状态.

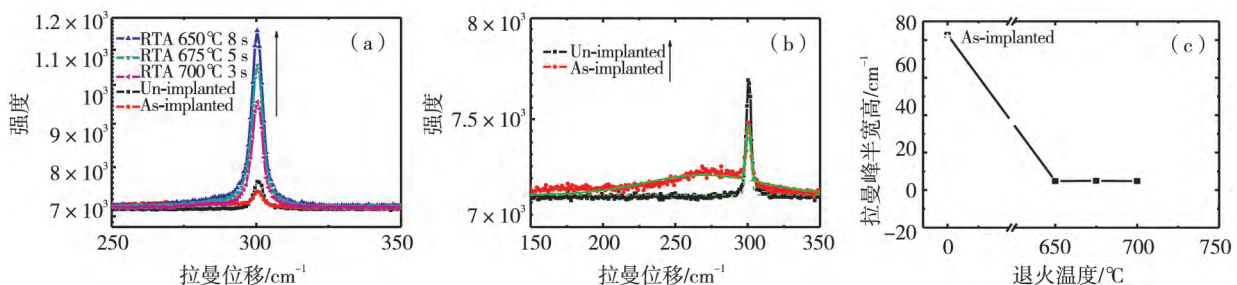


图 1 未注入、As 注入和退火砷注入 Ge 衬底的拉曼光谱

(a) 各样品的 Raman 光谱图; (b) As 离子注入前后样品的 Raman 图; (c) 单晶 Ge 峰的半高宽随退火的变化

Fig. 1 Raman spectra of unimplanted, as-implanted, and annealed arsenic-implanted Ge substrates

(a) raman spectra of three kinds of samples; (b) raman spectra of unimplanted and as-implanted Ge substrates; (c) FWHM of the Ge peak of raman spectra of as-implanted and annealed arsenic-implanted Ge substrates VS annealing temperatures

### 2.2 SIMS 和 SRP 分析

图 2 为 Ge 片注入 As<sup>+</sup> 未退火及经不同条件退火后的 SIMS 图 (a) 和 SRP 图 (b), 其中图 2 (a) 为 Ge 片中注入 As<sup>+</sup> 离子后未退火及经过不同条件退火后的 SIMS 图, 图 2 (b) 为利用扩展电阻剖面分步法测到的退火后三个样品的载流子浓度纵向分布图. 从图 2 (a) 可以看到, 刚注入样品的砷浓度峰值为  $6.93 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . 当退火温度从 650 °C 增加到 700 °C 时, 在近表面处逐渐出现更高的扩散 As 浓度分布, 说明此处 As 的扩散明显增强, 同时扩散尾部的浓度值也变大了, 扩散不断深入 Ge 内部, 不过

700 °C 退火的样品, 其 *n-i* 结的界线更为陡峭. 另外, 根据 SIMS 测试曲线, 得到退火后三个样品的结深 X<sub>j</sub> (一般指 As 浓度降低到  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  的位置) 分别为 180, 230 和 260 nm. 在距表面 300 nm 之下砷浓度值均低于  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , 已基本满足 PIN 器件 *n* 型掺杂的要求. 从图 2 (b) 可以看到, 跟与 SIMS 的结果相对应, 当退火温度从 650 °C 增加到 700 °C 时, 在近表面 200 nm 处出现高达  $3.14 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  的扩散 As 浓度分布, 说明温度升高, 样品中 As 的扩散明显增强, 同时扩散不断深入 Ge 内部, 得到了很好的热激活.

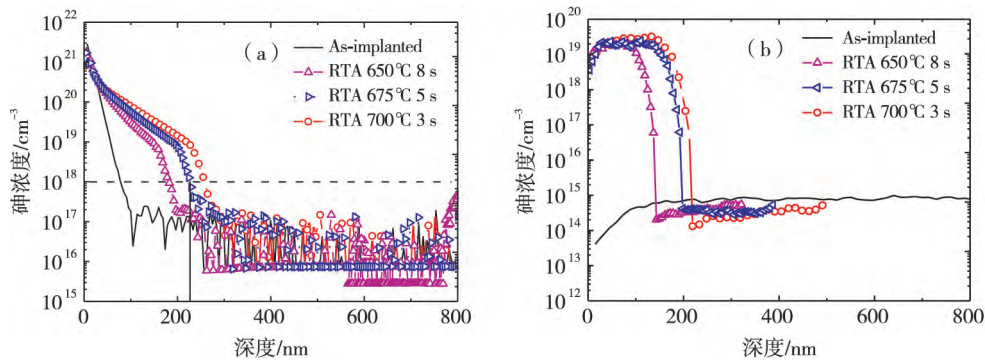


图2 Ge片注入As<sup>+</sup>未退火及经不同条件退火后的SIMS图(a)和SRP图(b)

SIMS(a) and SRP(b) depth profiles of the as-implanted and annealed arsenic-implanted Ge substrates

### 2.3 方块电阻分析

图3为利用四探针测试得到的样品的方块电阻,其中0℃对应数据表示未注入和已注入未退火样品的方块电阻值。从图3可以看到,离子注入和退火对样品的方块电阻有明显的影 响,说明注入及退火过程中样品的电学特性发生了变化。注入前Ge片方块电阻约为151.9Ω/sq,注入后方块电阻增大到163.4Ω/sq,这主要是由于离子注入对Ge晶格造成损伤,在内部形成大量缺陷,使材料迁移率减小,从而导致注入后的Ge片方块电阻变大。退火后,当退火温度从650℃增加到700℃时,Ge的方块电阻从108.8Ω/sq逐渐降低到74.4Ω/sq和63.1Ω/sq,这是由于退火后砷离子被激活,使载流子浓度增加;另一方面,退火修复了注入的晶格损伤,这两个因素都促使电阻逐渐降低。

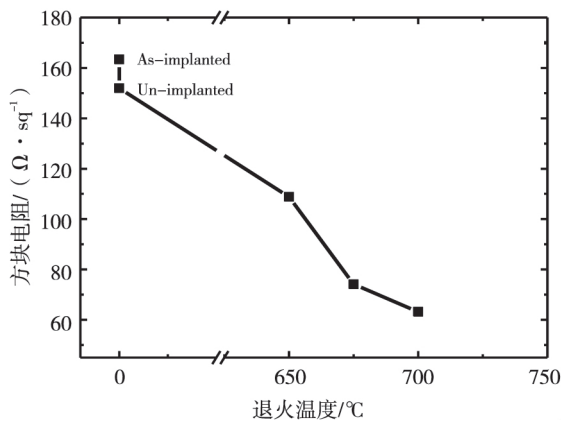


图3 Ge片注入As<sup>+</sup>离子后方块电阻随退火温度的变化情况

Fig.3 The sheet resistance of unimplanted, as-implanted, and annealed arsenic-implanted Ge substrates

### 3 结 论

在Ge衬底中进行了砷离子注入后,采用快速退火工艺对其进行退火处理。主要研究了离子注入As在Ge衬底中的扩散和激活情况,实验结果表明,利用离子注入和快速热退火处理可以获得优质的n型锗材料,快速退火能修复离子注入损伤以及激活杂质离子,其中在700℃和3s退火条件下,样品中电学载流子浓度约为 $3.14 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,方块电阻为63.5Ω/sq。

#### 参考文献:

- [1] KLINGER S, BERROTH M, KASCHEL M, et al. Ge-on-Si p-i-n photodiodes with a 3-dB bandwidth of 49GHz[J]. IEEE Photon Technol Lett, 2009, 21(13): 920-922.
- [2] HU W X, CHENG B W, XUE C L, et al. Electroluminescence from geon Si substrate at room temperature [J]. Appl Phys Lett, 2009, 95(9): 092102-1-3.
- [3] VIVIEN L, POLZER A, MORINI D M, et al. Zero-bias 40 Gbit/s germanium waveguide photodetector on silicon [J]. Opt Exp, 2012, 20(2): 1096-1101.
- [4] BRACHT H, BROTZMANN S. Atomic transport in germanium and the mechanism of arsenic diffusion[J]. Mater Sci Semicond Process, 2006(9): 471-476.
- [5] BROTZMANN S, BRACHT H, LUNDSGAARD HANSEN J, et al. Diffusion and defect reactions between donors, C and vacancies in Ge: I-Experimental results[J]. Physical Review B, 2008, 77: 235207.

(下转第 286 页)

- [6] BRACHT H. Self and foreign-atom diffusion in semiconductor isotope heterostructures. I. Continuum theoretical calculations[J]. *Physical Review B*, 2007, 75: 035210.
- [7] HUANG Jidong, WU Nan, ZHANG Qingchun. Germanium  $n+p$  junction formation by laser thermal process [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87: 173507.
- [8] SUNGHO H, SUNGKWEON B, DONGKYU L, et al. Sub-15 nm  $n+p$ -germanium shallow junction formed by ph3 plasma doping and excimer laser annealing [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, 9(4): G136-G137.

## Experimental study on doping and annealing activation of As ion implantation in Ge materials

XU Jinling, CHEN Chengzhao, ZHAN Zhenye, CHEN Jiayi, WANG Jiuchuan, ZENG Jincheng, CHEN Jingle  
*School of Physics and Electronic Engineering, Han Shan Normal University, Chaozhou 521041, China*

**Abstract:** The  $n$ -type doping Ge were prepared by arsenic ion implantation and rapid thermal annealing, which were analyzed and characterized by Raman, SIMS, SRP and four point probe measurements. The results shows that the stable  $n$ -type doping Ge can be obtained in this way, and its electrical properties can be improved with the increase of annealing temperature and the reduce of annealing time. Among them, the electrical activation of the sample under 700 °C and 3 s annealing conditions, its electrical carrier concentration is about  $3.14 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  and sheet resistance is  $3.5 \Omega/\text{sq}$ .

**Key words:**  $n$ -type doping germanium (Ge); arsenic ion implantation; rapid thermal annealing